

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-092125

(43)Date of publication of application : 16.04.1993

(51)Int.Cl.

B01D 53/36

B01J 23/50

(21)Application number : 03-280825

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
RIKEN CORP

(22)Date of filing : 30.09.1991

(72)Inventor : MIYADERA TATSUO
MURAMATSU AKIRA
YOSHIDA KIYOHIDE**(54) WASTE GAS PURIFICATION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a purification method by which NO_x contained in waste gas containing excessive amount of oxygen is removed efficiently at the temperature as low as that of actual exhaust gas of an automobile.

CONSTITUTION: A waste gas cleaning method is a method wherein a waste gas cleaning material prepared by forming a porous ceramic layer carrying silver or a silver oxide on the surface of a heat-resistant substrate is set in the middle of a waste gas flow route, a liquid hydrocarbon is sprayed to the waste gas on the upper stream side of the waste gas cleaning material, and the finely granulated or gasified hydrocarbon is made to react as a reducing agent to reduce and remove the nitrogen oxide in the waste gas and the amount of silver or a silver oxide carried on the porous ceramic layer is 0.1-5wt.% of the porous ceramic layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.11.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2135955

[Date of registration] 24.04.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-92125

(43)公開日 平成 5 年(1993) 4 月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36	1 0 2 A	9042-4D		
B 0 1 J 23/50		A 8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 3(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-280825	(71)出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号
(22)出願日	平成 3 年(1991) 9 月30日	(74)上記 1 名の復代理人	弁理士 高石 橋馬 (外 1 名)
		(71)出願人	000139023 株式会社リケン 東京都千代田区九段北 1 丁目13番 5 号
		(74)上記 1 名の代理人	弁理士 高石 橋馬
		(72)発明者	宮寺 達雄 茨城県つくば市小野川16番 3 工業技術院 公害資源研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排ガス浄化方法

(57)【要約】

【目的】 過剰の酸素を含む排ガスに含まれるNO_x を、実際の自動車の排ガス温度程度の比較的低温で、効果的に除去することができる浄化方法を提供する。

【構成】 排ガスの流路の途中に、耐熱性を有する基体の表面上に銀又は銀酸化物を担持した多孔質のセラミック層を形成してなる排ガス浄化材を設置し、排ガス浄化材の上流側で排ガス中に液状炭化水素を噴霧し、微粒化されガス化された炭化水素を還元剤として作用させて排ガス中の窒素酸化物を還元除去する方法であって、多孔質のセラミック層に担持された銀又は銀酸化物の量が、多孔質のセラミック層の0. 1～5重量%である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガスの流路の途中に、耐熱性を有する基体の表面上に銀又は銀酸化物を担持した多孔質のセラミック層を形成してなる排ガス浄化材を設置し、前記排ガス浄化材の上流側で前記排ガス中に液状炭化水素を噴霧し、微粒化されガス化された前記炭化水素を還元剤として作用させて前記排ガス中の窒素酸化物を還元除去する排ガス浄化方法であって、前記多孔質のセラミック層に担持された銀又は銀酸化物の量が、前記多孔質のセラミック層の0.1～5重量%（元素換算値）であることを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項2】 請求項1に記載の排ガス浄化方法において、前記多孔質のセラミック層が、 γ -アルミナ、又はアルミナ系複合酸化物であることを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の排ガス浄化方法において、前記液状炭化水素として軽油を用い、前記排ガス浄化材近傍における排ガスの温度を350～500℃に保つことを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車エンジン等の内燃機関より排出される排ガスを浄化する方法に関し、特に、ディーゼルエンジン等の排ガス中に含まれる窒素酸化物を効果的に還元除去することができる排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、地球規模の環境汚染が問題となってきたが、中でも大気汚染は特に大都市圏において深刻であり、大気中の窒素酸化物（以下NO_xと呼ぶ）による光化学スモッグや、酸性雨等の問題が未解決のまま残っている。NO_xの発生源としては、自動車のエンジン、とりわけディーゼルエンジンや大型の燃焼装置（たとえばコジェネレーション用内燃機関）等が挙げられる。

【0003】排ガス中のNO_xを除去する方法には、たとえばガソリンエンジンの排ガスに対しては、いわゆる3元触媒を用いる方法があり、また、大規模な固定燃焼装置（工場等の大型燃焼機等）に対しては、排ガスにアンモニアを混入し、これにより排ガス中の窒素酸化物を還元する選択的接触還元法がある。

【0004】しかしながら、ディーゼルエンジンから排出される排ガスのように、酸素濃度が比較的高い排ガスに対しては、ガソリンエンジンの排ガス浄化に用いられる従来の3元触媒方式では効率のよいNO_xの除去は行えない。また、排ガスにアンモニアを混入してNO_xを還元除去する方法は、アンモニアが高価であること、また装置が大型になること等の問題点があり、自動車等の移動する排ガス発生源には適用できない。

【0005】したがって、ディーゼルエンジンの排ガス

等にみられるような酸素濃度が比較的高い排ガス中のNO_xを低減（除去）する新規な方法の確立が望まれており、これまでに様々な試みがなされてきた。

【0006】たとえば、排ガス中に炭化水素を導入して、この炭化水素により排ガス中のNO_xを還元除去する方法がある。その一例として、特公昭44-13002号には、白金族触媒を担持したハニカム状のセラミック成形体に温度及び流量を制御しながら排ガスを通すとともに、ガス状の還元性燃料（具体的にはメタン等）を添加する方法が開示されている。

【0007】しかしながら、この方法ではディーゼルエンジン等の排ガス中のNO_xを効率よく還元するには十分ではない。本発明者等の研究によれば、ディーゼルエンジンの排ガスに対し、標準状態でガス状となる低炭素数の炭化水素（メタン、プロパン等）をNO_xの還元剤として添加しても、それ程大きなNO_x除去率が得られないことがわかった。

【0008】また、酸素及びNO_xを含有する排ガスに炭化水素を混合し、酸素と炭化水素とを反応させて炭化水素を部分酸化させ、還元性の水素と一酸化炭素に変性させるとともに酸素濃度を減少させた上、この生成変性ガスと排ガスに含まれるNO_xとを反応させて、窒素、炭酸ガス及び水に分解する方法（特開昭49-122474号）もあるが、この方法ではNO_xの還元反応を600℃程度の比較的高温で行わなければならない、自動車の排ガス浄化には適さない。

【0009】さらに別な方法として、燃焼排ガスの高温部に還元剤として石油系燃料を単独あるいは燃焼排ガスの一部または空気と燃焼排ガスの一部とで希釈して添加し、その下流に空気を添加して燃焼排ガス中のNO_xを低減するにあたり、比（燃焼排ガス中の残存酸素量/添加する石油系燃料の完全燃焼に要する酸素量）が特定の範囲内となるように、メタン、プロパン、ガソリン、灯油、ナフサ、重油等の石油系燃料を複数段に分けて添加し、NO_xを低減する方法がある（特開昭54-79161号）。

【0010】しかしながら、この方法では、還元剤とNO_xとを反応させる部位を1000℃以上に保持しないと効果的なNO_xの除去ができず、これも自動車の排ガス浄化には適さない。

【0011】したがって本発明の目的は、過剰の酸素を含有する（ここで、「過剰の酸素を含有する」とは、その排ガス中に含まれる一酸化炭素、水素、炭化水素等の未燃焼成分を燃焼するのに必要な理論酸素量より多い酸素を含むことを意味する）排ガスに含まれるNO_xを、実際の自動車の排ガス温度程度の比較的低温（300～550℃程度）で、効果的に除去することができる排ガス浄化方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み鋭意研究

10

20

30

40

50

の結果、本発明者は、耐熱性を有する基体の表面に、特定量の銀又は銀酸化物を担持した多孔質のセラミック層を形成してなる排ガス浄化材を排ガス導管の途中に設置し、液状炭化水素を排ガス浄化材の上流側に噴霧して微粒子の状態に排ガスに混入してやれば、特に排ガス浄化材の周辺部分を加熱してやらなくても、導入した炭化水素により排ガス中のNO_xを効率良く還元除去することができることを発見し、本発明を完成した。

【0013】すなわち、本発明の排ガス浄化方法は、排ガスの流路の途中に、耐熱性を有する基体の表面上に銀又は銀酸化物を含有する多孔質のセラミック層を形成してなる排ガス浄化材を設置し、前記排ガス浄化材の上流側で前記排ガス中に液状炭化水素を噴霧し、微粒化されガス化された前記炭化水素を還元剤として作用させて前記排ガス中の窒素酸化物を還元除去する方法であって、前記多孔質のセラミック層に担持された銀又は銀酸化物の量が、前記多孔質のセラミック層の0.1～5重量%（元素換算値）であることを特徴とする。

【0014】

【実施例】以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】まず、本発明で用いる排ガス浄化材について説明する。本発明では、耐熱性、耐熱衝撃性に優れた排ガス浄化材基体の表面に、特定量の銀又は銀酸化物を担持したセラミック層を形成してなる浄化材を用い、これを排ガスの流路の途中に設置するが、この浄化材の基体としては、これまでに排ガスコンバータとして提案されてきたセラミック製の多孔質の成形体、又は金属製の多孔質の成形体を用いることができる。耐久性、浄化特性等の点からセラミック製の多孔質の成形体を用いるのがよい。また上記の成形体の他に、多孔質のベレット状物又は粒状物をケーシングに充填したものや、耐熱性の繊維状物をケーシングに充填したものを、上記した成形体と同様に排ガス浄化材の基体として用いることもできる。

【0016】基体を形成するセラミックスとしては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、シリカーアルミナ、アルミナージルコニア、アルミナーチタニア、シリカーチタニア、シリカージルコニア、チタニアジルコニア、ムライト、コーゼライト等が挙げられる。好ましいセラミック材としてはコーゼライト、ムライト、アルミナ及びその複合体等が挙げられる。

【0017】また、上述した材料からなる基体の表面に設けられる多孔質のセラミック層としては、γ-アルミナ、又はチタニア-アルミナ、シリカーアルミナ、ジルコニア-アルミナ等のアルミナ系複合酸化物が挙げられる。特に好ましくは、γ-アルミナを用いる。

【0018】排ガスが浄化材内を通過する際に、排ガス中のNO_xと排ガス中に微粒状に添加されガス化した液状炭化水素とが反応し、NO_xが還元除去されるが、この還元反応を効果的に進行させるためには、浄化材としてガ

スとの接触面積が大きいものを用いるのがよい。

【0019】多孔質で表面積の大きいセラミック層を成形体の表面上に形成し、このセラミック層に良好な分散状態で銀又は銀酸化物を担持することにより、排ガス中のNO_x、酸素と、排ガス中に添加した炭化水素とを効果的に反応させることができるようになる。また、その反応温度領域も広くなり、良好なNO_xの浄化が可能となる。

【0020】なお、排ガス浄化材として、圧力損失が許容範囲内にあることも重要であり、この点を考慮して、成形体の表面上に設ける多孔質のセラミック層の量、成形体自体の空孔率、密度等を適宜設定する。

【0021】上記した多孔質のセラミック層に担持される銀又は銀酸化物の量は、多孔質のセラミック層に対して0.1～5重量%（元素換算値）とする。銀又は銀酸化物の担持量が0.1重量%未満では銀を担持した効果が顕著とはならず、NO_xの浄化率の向上がみられない。一方、多孔質のセラミック層の5重量%を超える量の銀又は銀酸化物を担持すると、NO_xの除去性能が低下する。好ましくは銀又は銀酸化物の担持量を0.5～4重量%とする。

【0022】上述した浄化材を用いると、300～550℃の温度範囲及び広範囲の酸素濃度下で、液状炭化水素、酸素、及びNO_x間の反応を促進し、効果的なNO_xの低減を行うことができる。

【0023】成形体の表面上に多孔質セラミック層を形成する方法にはいくつか考えられるが、多孔質のセラミック成形体を用いる場合、公知のウォッシュコート法やゾル-ゲル法により銀の担体層となる多孔質セラミック層を形成するのがよい。

【0024】ウォッシュコート法は、多孔質セラミック層形成用のセラミック粉末のスラリー中に成形体を浸漬し、乾燥することにより成形体上に担体層（多孔質セラミック層）を形成する方法である。この方法により銀を担持する場合、（イ）先ず多孔質セラミック層をウォッシュコート法により成形体上に形成し、その後、公知の含浸法や沈澱法等により担体層に銀を担持する方法や、（ロ）あらかじめ含浸法や沈澱法等により銀又は銀酸化物を担持しておいたセラミックス粉末等を用いてウォッシュコートを行い、成形体上に銀又は銀酸化物を担持した多孔質セラミック層を形成する方法が採用できる。この後者の方法によれば、一回の工程で銀又は銀酸化物を有する担体層を形成することができる。

【0025】また、ゾル-ゲル法による銀又は銀酸化物の担持には以下の2通り方法がある。第一の方法は、多孔質セラミック層を形成する金属の有機塩（例えばアルコキシド）を加水分解し、得られたゾルを成形体にコーティングし、水蒸気等との接触によりコロイド粒子の膜を生成させた後、乾燥、焼成して多孔質セラミック層を成形体上に形成し、最後に銀又は銀酸化物の担持を行う

5

方法である。例えば、多孔質セラミック層をアルミナ (Al_2O_3) から形成し、これに銀又は銀酸化物を担持させる場合、まずアルミニウムのアルコキシドのアルコール溶液に、 CH_3COOH 、 HNO_3 、 HCl 等の酸を加えたコーティング液を生成する。このコーティング液に成形体を浸漬し、引き上げた後、水蒸気あるいは水と反応させてゲル化を行う。次いで、成形体を乾燥、焼成すれば、成形体の空孔表面にアルミナの膜が形成される。次に、銀の塩、例えば硝酸銀などの水溶液を多孔質セラミック層に含浸して、再び乾燥、焼成し、銀の担持を行う。

【0026】第二の方法は、多孔質セラミック層と銀又は銀酸化物とを同時に成形体にコーティングする方法である。例えば、まず Al アルコキシドのアルコール溶液に HNO_3 等の酸と、さらに銀の塩の水溶液とを加えて、コーティング液を生成する。次いで、そのコーティング液に成形体を浸漬した後、水蒸気あるいは水と反応させてゾル化、さらにはゲル化を行う。その後、成形体を乾燥、焼成し、銀を担持したアルミナからなるコーティング層を形成する。

【0027】上記のいずれのゾル-ゲル法においても、銀の塩としては水に溶解するものであればよく、硝酸銀などを用いることができる。また、アルコキシドのアルコール溶液中に銀の塩を均一に分散させることを目的に、エチレングリコール等の分散剤を添加することもできる。

【0028】また、酸はゲル化の際の加水分解反応の触媒として添加するものである。しかし、酸の代わりにアルカリを添加しても、加水分解反応を促進することができる。

【0029】焼成については、真空中、窒素ガス雰囲気下又は水素ガス流通下で行うと銀又は銀酸化物のシンタリングを防止でき、空气中で焼成してなる浄化材より良好な NO_x 浄化特性を有する浄化材とすることができる。なお、焼成温度は $100 \sim 500^\circ C$ とし、段階的に昇温するのが好ましい。その後、酸素を含むガス流通下、 $500^\circ C$ で焼成するのがよい。このようにして担持した銀は、排ガスの温度により金属又は酸化物の状態で浄化材中に存在する。

【0030】ゾル-ゲル法によれば、成形体中に銀又は銀酸化物を極めて均一に担持させることが可能であり、従って、銀又は銀酸化物の触媒としての活性が高まり、排ガス浄化能が向上する。

【0031】本発明の方法では、上述の排ガス浄化材を排ガス導管の途中に設置し、この浄化材の上流側に液状炭化水素を添加するが、本発明における液状炭化水素とは、標準状態で液体状態の炭化水素であり、具体的には、軽油、セタン、ヘプタン、灯油等が挙げられる。好ましくは、沸点が $160 \sim 340^\circ C$ となる液状炭化水素を用いる。実用性を考えると、特に軽油を用いるのがよい。

6

【0032】液状炭化水素の添加量は、排ガス中に含まれる NO_x 量に合わせて適宜調節するのがよい。具体的には、排ガス中に含まれる窒素酸化物の量との重量比(液状炭化水素の重量/排ガス中の NO_x の重量)が $0.2 \sim 3$ の範囲となるように設定するのが好ましい。この比が 0.2 未満では良好な NO_x の除去が行えず、また 3 を超すと未反応の液状炭化水素が排ガス中に残り、二次公害を生むことになる。

【0033】排ガス浄化材を通過する排ガスの温度(実際には排ガス浄化材の上流側端部近傍の温度を測定することで代用できる)は、用いる液状炭化水素(の沸点)により多少変更する必要があるが、少なくとも $300 \sim 550^\circ C$ に保持するのがよい。この温度範囲より下回ると、 NO_x の効果的な還元が得られない。また、この温度範囲を超える高温とすると、添加した液状炭化水素自体の燃焼や液状炭化水素の縮重合反応が優先することになるので、やはり NO_x の低減率が低下する。軽油などの比較的高沸点の液状炭化水素を用いる場合には、排ガス浄化装置内の排ガス温度を $350 \sim 500^\circ C$ とするのがよい。

【0034】ところで、実際の自動車の排ガス温度は、エンジンの運転状況によって刻々変化する。そこで NO_x の浄化を確実にするためには、排ガス温度を上述の温度範囲内に制御するのがよい。その制御の一例として、たとえば以下のような方法がある。すなわち、排ガス浄化材より上流側に排ガス流量を調節する弁を設け、排ガス浄化材近傍の排ガス温度(又は排ガス浄化材内の温度)をモニターしておき、排ガス温度が上記範囲を下回った時点で弁を絞って排ガス温度を上げる。なお、排ガス温度を下げる場合には、上述の操作の反対の操作を行えばよい。

【0035】本発明の方法を以下の具体的実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0036】実施例1

市販のペレット状の γ -アルミナ $12g$ (直径 $1.5mm$ 、長さ約 $6mm$)を硝酸銀水溶液(硝酸銀濃度 $0.02g/ml$)に浸漬し、 $70^\circ C$ で乾燥後、 5 容量%の水素を含む窒素気流下、 $150^\circ C$ 、 $200^\circ C$ 、 $300^\circ C$ 、 $400^\circ C$ 、及び $500^\circ C$ で各 2 時間ずつ焼成後、酸素を 10% 含有する窒素気流下、 $500^\circ C$ で 2 時間焼成し、ペレット状の γ -アルミナに対して 1 重量%の銀を担持した浄化材を得た。

【0037】この浄化材を反応管に充填し、表1に示す組成の模擬ディーゼルエンジン排ガスを毎分 2 リットル(標準状態換算)の流速で流すとともに、この排ガス中に、軽油量/排ガス中の NO_x 量の重量比が 2 となるように、軽油を加え(軽油添加量 $4.8mg/分$)、また反応管内の排ガス温度を $350 \sim 550^\circ C$ の範囲に保ち、ガス化した軽油と窒素酸化物とを反応させた。

【0038】反応管通過後のガス中の窒素酸化物の濃度を化学発光式窒素酸化物分析計により測定し、窒素酸化*

*物の除去率を求めた。結果を表2に示す。

【0039】

表1

成分	濃度
酸素	10 容量%
一酸化窒素	1500ppm
水分	10 容量%
窒素	残部
〔軽油〕	4.8mg/分 (窒素酸化物の2倍の重量)

【0040】比較例1、2

比較のために、銀又は銀酸化物を担持していない他は実施例1と同様とした浄化材を用いた以外は、実施例1と同様にして窒素酸化物の除去試験(比較例1)を行った。

【0041】また、実施例1で用いたペレット状の γ -アルミナと同一形状の TiO_2 ペレット(密度 1g/cm^3)を浄化材として用いた以外は実施例1と同様にして、窒素酸化物の除去試験を行った(比較例2)。結果をともに表2に示す。

【0042】

表2

窒素酸化物除去率(%)

例No.	350℃	400℃	450℃
実施例1	45	55	42
比較例1	5	22	40
比較例2	20	25	30

【0043】表2からわかるように、実施例1において※

10※は、350～450℃の排ガス温度領域で効果的に排ガス中の窒素酸化物を除去した。

【0044】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の方法によれば、過剰の酸素を含む排ガス中の窒素酸化物を効率良く除去することができる。また、本発明の方法では、排ガス中に水分が10%程度含まれた場合でも良好な窒素酸化物の除去を行うことができる。さらに、窒素酸化物の除去温度(排ガス温度)も300～550℃と、これまでの除去方法に比してより低温とすることができる。

20 【0045】本発明の排ガス浄化方法は、各種燃焼機、ディーゼルエンジンやガソリンエンジン等の排ガスに含まれる窒素酸化物の除去に広く利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 村松 暁
埼玉県熊谷市熊谷810番地 株式会社リケン熊谷事業所内

(72)発明者 吉田 清英
埼玉県熊谷市熊谷810番地 株式会社リケン熊谷事業所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第1区分
 【発行日】平成6年(1994)8月16日

【公開番号】特開平5-92125
 【公開日】平成5年(1993)4月16日
 【年通号数】公開特許公報5-922
 【出願番号】特願平3-280825
 【国際特許分類第5版】

B01D 53/36 102 A 9042-4D
 B01J 23/50 A 8017-4G

【手続補正書】

【提出日】平成5年11月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 排ガスの流路の途中に、耐熱性を有する基体の表面上に銀又は銀酸化物を担持した多孔質のセラミック層を形成してなる排ガス浄化材を設置し、前記排ガス浄化材の上流側で前記排ガス中に沸点が160～340℃の液状炭化水素を噴霧し、微粒化されガス化された前記炭化水素を還元剤として作用させて前記排ガス中の窒素酸化物を還元除去する排ガス浄化方法であって、前記多孔質のセラミック層に担持された銀又は銀酸化物の量が、前記多孔質のセラミック層の0.1～5重量%（元素換算値）であることを特徴とする排ガス浄化方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】すなわち、本発明の排ガス浄化方法は、排

ガスの流路の途中に、耐熱性を有する基体の表面上に銀又は銀酸化物を含有する多孔質のセラミック層を形成してなる排ガス浄化材を設置し、前記排ガス浄化材の上流側で前記排ガス中に沸点が160～340℃の液状炭化水素を噴霧し、微粒化されガス化された前記炭化水素を還元剤として作用させて前記排ガス中の窒素酸化物を還元除去する方法であって、前記多孔質のセラミック層に担持された銀又は銀酸化物の量が、前記多孔質のセラミック層の0.1～5重量%（元素換算値）であることを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】本発明の方法では、上述の排ガス浄化材を排ガス導管の途中に設置し、この浄化材の上流側に液状炭化水素を添加するが、本発明における液状炭化水素とは、標準状態で液体状態の炭化水素であり、具体的には、軽油、セタン、ヘプタン、灯油等が挙げられる。好ましくは、沸点が160～340℃となる液状炭化水素を用いる。実用性等を考えると、特に軽油を用いるのがよい。